

**THERMAL RECORDING MATERIAL**

**Patent number:** JP10297109  
**Publication date:** 1998-11-10  
**Inventor:** FUJII HIROSHI  
**Applicant:** NIPPON SODA CO LTD  
**Classification:**  
**- International:** B41M5/30; B32B5/18; B32B27/00; B41M5/26  
**- european:**  
**Application number:** JP19970112218 19970430  
**Priority number(s):**

**Report a data error here**

**Abstract of JP10297109**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the keeping stability and dynamic sensitivity of a colored image by providing an intermediate layer between a support and a heat-sensitive coloring layer to specify the thermal conductivity between the support and the intermediate layer and at the same time, adding at least, one type of diphenylsulfone crosslinking compound selected from among the chemical compounds of this category expressed by a specific formula to the heat-sensitive coloring layer.

**SOLUTION:** The thermal conductivity between a support and an intermediate layer is set below 0.7 kcal/mh deg.C. In addition, a heat-sensitive coloring layer contains at least, one type of diphenylsulfone crosslinked compound which is selected from among the chemical compounds of this category and is expressed by formula I [in the formula, X, Y are 1-12C saturated and unsaturated hydrocarbon groups and 1-12C hydrocarbon group with an ether bond or by formula II (in the formula, R is a methylene group or an ethylene group; and T is a hydrogen atom and 1-4C alkyl groups). R1 -R6 are a halogen atom, 1-6C alkyl groups and alkenyl groups; m, n, p, q, r, t are at integer of 0-4 and when the integer is 2 or more, R1 -R6 may be different respectively; and a is an integer of 0-10]. Thus it is possible to enhance the keeping stability and dynamic sensitivity of a colored image.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-297109

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 4 1 M	5/30	B 4 1 M	5/18 1 0 8
B 3 2 B	5/18	B 3 2 B	5/18
	27/00		27/00 Z
B 4 1 M	5/26	B 4 1 M	5/18 1 0 1 F
			1 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-112218

(22) 出願日 平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 藤井 博

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達

株式会社機能製品研究所内

(74) 代理人 弁理士 廣田 雅紀

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

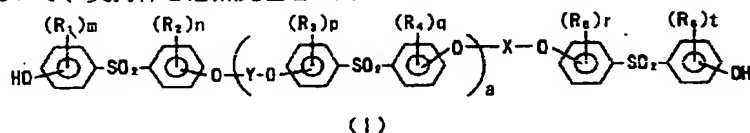
(57) 【要約】

【課題】 発色画像の保存安定性にすぐれかつ動的感度の向上した記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に熱時発色せしめる感熱発色層を設けた感熱記録材料において、支持体と感熱発色層の間

に中間層を設け、支持体と中間層の熱伝導率を0.70 Kcal/mh℃以下とし、さらに感熱発色層に一般式 (I)

【化1】

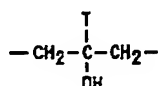


〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1~12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基、又は

【化2】



もしくは



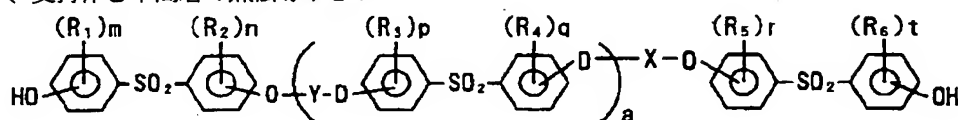
で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に熱時発色せしめる感熱発色層を設けた感熱記録材料において、支持体と感熱発色層の間に中間層を設け、支持体と中間層の熱伝導率を0.70

Kcal/mh℃以下とし、さらに感熱発色層に、一般式(I)

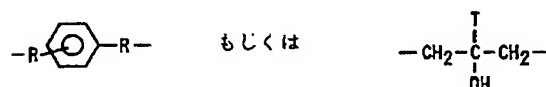
【化1】



(I)

〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基、又は

【化2】



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を表す)を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、アルケニル基を示す。またm, n, p, q, r, tは0～4までの整数を表し、2以上のときはR<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ異なってもよい。aは0～10の整数を表す。)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】中間層の主成分が、プラスチック中空粒子であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項3】プラスチック球状中空粒子の中空率が50%以上であることを特徴とする請求項2記載の感熱記録材料。

【請求項4】プラスチック球状中空粒子の平均粒子径が2～10μmで中空率が90%以上であることを特徴とする請求項2記載の感熱記録材料。

【請求項5】中間層の主成分が発泡性プラスチックフィラーであることを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項6】発泡性プラスチックフィラーを主成分とした中間層を表面処理し、表面の平滑度を1000秒以上にしたことを特徴とする請求項5記載の感熱記録材料。

【請求項7】中間層の主成分が、無機顔料であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項8】無機顔料の吸油量が50ml/100g以上であることを特徴とする請求項7記載の感熱記録材料。

【請求項9】無機顔料が焼成カオリンであることを特徴とする請求項7記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱記録材料に関する、特に発色画像の保存安定性に優れかつ発色感度が高い記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録出来ることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時複写する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分(以下「地肌」と言う)の白度が保持され、又発色した画像及び地肌の堅牢性の高いものが要望されている。更に近年に至ってはラベル等記録画像の信頼性の重視される分野で多量に使用されるようになり、包装等に使用される有機高分子材料に含有される可塑剤や油脂類等に対して高い保存安定性を示す記録材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等種々の助剤の開発努力がなされているが、十分に満足できるものは未だ見出されていない。

【0003】本発明の化合物に類似するものとしては、ジフェニルスルホン架橋型の化合物の骨格を有する化合物が特公平5-194368号および特公平5-310683等で開示されている。また、特開平7-149713号、国際公開WO93/06074、WO95/33714号がある。これらの化合物についても画像の高保存性と言う点ではいまだ充分とはいえない。また、これら画像の保存安定性を改良した記録材料は一般に発色感度が悪く、十分な発色濃度や動的感度が得られなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】記録材料においては発色画像の保存安定性、特に近年では耐可塑剤性及び耐油性、耐光性、耐湿熱性等の改良が待たれている。本発明の目的は、上記の様な問題点を解決する、発色画像の保存安定性にすぐれかつ動的感度が高く、十分な発色濃度が得られるとともにドット再現性、ヘッドマッチング性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

【0005】

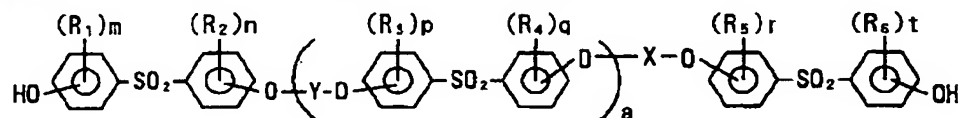
【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に熱

時発色せしめる感熱発色層を設けた感熱記録材料において、支持体と感熱発色層の間に中間層を設け、支持体と中間層の熱伝導率を $0.70 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$ 以下と

し、さらに感熱発色層に、一般式(Ⅰ)

【0006】

【化3】

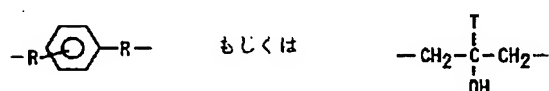


(Ⅰ)

【0007】〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1~12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基、又は

【0008】

【化4】



【0009】(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表す)を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、アルケニル基を示す。またm, n, p, q, r, tは0~4までの整数を表し、2以上のときは $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は、それぞれ異なってもよい。aは0~10の整数を表す。〕で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0010】また、本発明は、中間層の主成分が、プラスチック中空粒子であること、プラスチック球状中空粒子の中空率が50%以上であること、プラスチック球状中空粒子の平均粒子径が2~10 $\mu\text{m}$ で中空率が90%以上であることなどを特徴とする感熱記録材料である。また、本発明は、中間層の主成分が発泡性プラスチックフィラーであること、発泡性プラスチックフィラーを主成分とした中間層を表面処理し、表面の平滑度を1000秒以上にしたことなどを特徴とする感熱記録材料を提供する。また、本発明は、中間層の主成分が、無機顔料であることを特徴とする感熱記録材料であり、無機顔料の吸油量が50ml/100g以上であること、無機顔料が焼成カオリンであることなどを特徴とする感熱記録材料を提供する。

【0011】ここでXおよびYで表される基を具体的に示すと以下のものが挙げられる。メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、メチレンエチレ

ン基、エチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-メチルトetraメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、1-エチル-4-メチル-テトラメチレン基、ビニレン基、プロペニレン基、2-ブテニレン基、エチニレン基、2-ブチニレン基、1-ビニルエチレン基、エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテトラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン基、1,3-ジオキササン-5,5-ビスメチレン基、1,2-キシリル基、1,3-キシリル基、1,4-キシリル基、2-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-エチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-プロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-イソプロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-ブチルトリメチレン基などが挙げられる。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ のアルキル基又はアルケニル基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基または $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルケニル基であり、具体的な例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基などが挙げられる。また、ハロゲン原子とは塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を表す。

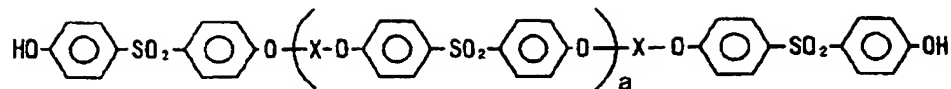
【0012】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録材料では感熱発色層に一般式(Ⅰ)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することが必要であるが、一般式(Ⅰ)中のaが0のときは1以上の架橋型化合物をさらに含有していることが必要である。

【0013】特に好ましい化合物は一般式(ⅠⅠ)で表される化合物であり、aの値のみが異なる二種以上を含有するものである。

【0014】

【化5】



(11)

【0015】本発明で使用する一般式(1)で表される化合物の内 $a=0$ の化合物は、特開平7-149713号、国際公開WO93/06074、WO95/33714号に記載の化合物であり、代表的には、

- 1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ヒドロキシプロパン
  - 1, 1-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕メタン
  - 1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕エタン
  - 1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕プロパン
  - 1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ブタン
  - 1, 5-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ペンタン
  - 1, 6-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ヘキサン
  - $\alpha, \alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-p-キシレン
  - $\alpha, \alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-m-キシレン
  - $\alpha, \alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-o-キシレン
  - 2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテル
  - 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジブチルエーテル
  - 1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕エチレン
  - 1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ブテン
- が挙げられる。

【0016】本発明の一般式(1)で表わされる化合物のうち、 $a=1$ 以上の化合物としては具体的に以下に例示することができる。

- (1-1) 4, 4'-ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-トランス-ブテニルオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(°C) 176~180

- (1-2) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ〕ジ

フェニルスルホン

融点(°C) 215~220

- (1-3) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(°C) 237~242

- (1-4) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

- (1-5) 4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ〕-4'-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ〕ジフェニルスルホン

- (1-6) 4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ〕-4'-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

- (1-7) 4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ〕-4'-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

- (1-8) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-5-ペンチルオキシ〕ジフェニルスルホン

- (1-9) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-6-ヘキシルオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(°C) 133~136

- (1-10) 4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-トランス-ブテニルオキシ〕-4'-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン

- (1-11) 4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ〕-4'-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ〕ジフェニルスルホン
- (1-12) 4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ〕-4'-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-13) 1, 4-ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-シス-2-ブテン

融点(℃) 185~190

(1-14) 1, 4-ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-トランス-2-ブテン

融点(℃) 240~243

(1-15) 4, 4'-ビス〔4-〔4-(2-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-16) 4, 4'-ビス〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-17) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン

融点(℃) 130~134

(1-18) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(℃) 148~152

(1-19) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-20) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(℃) 224~227

(1-21) 2, 2'-ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕ジエチルエーテル

(1-22)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-p-キシレン

(1-23)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-m-キシレン

(1-24)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-o-キシレン

(1-25) 2, 4'-ビス〔2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン

(1-26) 2, 4'-ビス〔4-(2-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン

(1-27) 4, 4'-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン

(1-28) 4, 4'-ビス〔3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン

(1-29) 4, 4'-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-30) 4, 4'-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-31) 4, 4'-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-32) 4, 4'-ビス〔3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-33) 4, 4'-ビス〔3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-34) 4, 4'-ビス〔3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-35) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-36) 1, 3-ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-2-ヒドロキシプロパン

【0017】一般式(I)の化合物を2種以上含有した組成物の代表例を以下に示した。

【0018】(2-1) 2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-2)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-p-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-3)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-m-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-4)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-o-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-5) 2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン及び2, 2'-ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕ジエチルエーテルの組み合わせ

(2-6)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-p-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン及び $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-p-キシレンの組み合わせ

(2-7)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-m-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン及び $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-m-キシレンの組み合わせ

(2-8)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-o-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン及び $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-o-キシレンの組み合わせ

(2-9) 1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-トランス-2-ブテンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-10) 1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-エタンと4, 4'-ビス〔2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノ

キシ-エチルオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ  
(2-11) 1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ブタンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-ブチルオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-12) 1, 6-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ヘキササンと4, 4'-ビス〔6-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-ヘキシルオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-13) 1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ヒドロキシプロパンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ〕ジフェニルスルホンとの組合せ

(2-14) 1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ヒドロキシプロパンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ〕ジフェニルスルホン及び、1, 3-ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-2-ヒドロキシプロパンとの組合せ

【0019】この他、一般式(I I)において $a=0\sim 10$ を任意の比率で含有した組成物が好ましく用いることができる。

【0020】本発明は、感熱発色層に前記一般式(I)を含有することを特徴とし、支持体と感熱発色層の間に中間層を設け、支持体と中間層の熱伝導率を $0.7\text{Kcal/mh}^\circ\text{C}$ 以下とすることにより画像の保存安定性、特に耐可塑性に優れかつ、発色感度を向上させたものである。

【0021】中間層の熱伝導率を $0.7\text{Kcal/mh}^\circ\text{C}$ 以下にした場合、中間層は断熱層として作用し、サーマルヘッド等の熱エネルギーを有効に感熱記録層で利用でき、発色感度の高い感熱記録材料が得られる。

【0022】中間層の熱伝導率を $0.7\text{Kcal/mh}^\circ\text{C}$ 以下とするには中間層の主成分として、微小中空粒子を含有することによって好ましく、中空粒子としては、それ自体従来公知の種々のものが使用でき、例えばガラス、セラミックス、プラスチック等の種々の材料で形成される中空体があるが、プラスチック中空粒子を含有することが特に好ましい。プラスチック中空粒子は熱可塑性樹脂を殻とするものであるが、該樹脂としては、特にアクリル酸エステル、アクリルニトリル等のアクリル系樹脂やスチレン等のスチレン系樹脂あるいはその共重合体や、塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。中間層に含有させる中空粒子は中空率が20%以上となるものが良く、中空

率が高いほど好ましく、50%以上がよい。特に90%以上であるものが好ましい。ここで中空率とは、  
中空率 = (中空粒子の内径 / 中空粒子の外径) × 100 (%)

で示される。

【0023】また、中空粒子の粒径は通常20μm以下であり、微粒子であるほど望ましい。これにより中間層の表面が平滑になり、感熱発色層塗布後、及びカレンダー処理後の表面平滑性が良好となり、ドット再現性が良くなる。特に、平均粒子径が2~10μmであるものが好ましい。

【0024】また、中間層の主成分としては、発泡性プラスチックフィラーであるものも使用できる。発泡性プラスチックフィラーとは、熱可塑性樹脂を殻とし、内部に空気その他の気体を含み、加熱後発泡状態となる微小中空粒子である。殻を形成する熱可塑性樹脂としてはポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、あるいはそれらの共重合体があげられ、特に塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合樹脂が好ましい。また、殻内に含まれる発泡剤としては、プロパンやブタンが一般的である。

【0025】また、支持体上に形成された中間層の表面はかなりの凹凸が生じているため、中間層形成後カレンダー処理により平面を平滑にすることが好ましい。この場合、表面の平滑度は1000秒以上とすることが好ましい。

【0026】また、中間層の主成分として、無機顔料も好ましく用いることができる。これにより、サーマルヘッドのカス付着の改善、記録感度の向上が達成される。無機顔料としては、焼成カオリン、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸ソーダ、アルミノケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカなどをあげることができる。特に、焼成カオリンと無定形シリカは断熱性に優れているため、記録感度を一層改良する効果があるため好ましく用いることができる。また、発色層の界面でのカブリを防ぎ、白色度を上げることができる。

【0027】また、中間層の吸油性をさらにあげ、サーマルヘッドの粕を減少するために無機顔料の吸油量が50ml/100g以上であるものが好ましい。具体的にはケイソウ土、焼成ケイソウ土、融剤焼成ケイソウ土、微粒子状無水酸化アルミ、微粒子状酸化チタン、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボン、微粒子状無水シリカ、アミノケイ酸マグネシウムなどが挙げられる。

【0028】支持体上に中間層を設けるには、前記の微小中空粒子等を公知の水溶性高分子、水性高分子エマルジョンなどのバインダーと共に水に分散し、これを支持体表面に塗布し、乾燥することによって得られる。この場合、微小中空粒子の塗布量は支持体1m<sup>2</sup>当たり少なくとも1gであり、バインダー樹脂の塗布量は中間層を支持体に結合させる量でよい。

【0029】また、微小中空粒子と顔料とを含む中間層を形成することも可能であり、この場合は、微小中空粒子と顔料とをバインダーと共に水に分散し、支持体表面に塗布、乾燥することによって得られる。

【0030】バインダーとして適宜使用する一般に公知の水溶性高分子、水性エマルジョンとしては、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックスを用いることができる。

【0031】本発明の感熱記録材料を得るためには、支持体上に中空フィラー等を結合支持させて中間層を形成した後に、該中間層上にロイコ染料と顕色剤および補助成分を含む感熱発色層を設ければよい。

【0032】本発明の化合物を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顕色剤の使用法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子および発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロールなどの水溶性結合剤の水溶液中に分散させた懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

【0033】発色性染料に対する本発明の化合物の使用割合は、画像保存安定剤として使用する場合には、発色性染料1重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは0.2~2重量部であり、顕色剤として使用する場合には、発色性染料の1重量部に対し1~10重量部、好ましくは1.5~5重量部の割合である。

【0034】上記分散液中には更に他の顕色剤、他の画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じて含有させることができる。

【0035】これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層等

任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部および/または下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤などを含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じてマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

【0036】本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使い、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの2種以上を混合使用することができる。例えば赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料または黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

【0037】これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等が挙げられる。また、近赤外吸収染料としては、3-(4-(4-(4-アニリノ)-

アニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 3'-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]等が挙げられる。その他、3, 3'-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリドなども挙げられる。

【0038】本発明の記録材料では更に他の顕色剤を添加することができ、その代表的なものを例示すると、ビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2'-ジメチル-3, 3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2'-ジメチル-3, 3'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルチオエーテル等の含硫黄ビスフェノール化合物、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル酸などのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛、ビス{4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸}亜鉛等のサリチル酸金属塩、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラプロモジフェニルスルホン等のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類、ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキ

シフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノンモノベンジルエーテル、更にトリプロモメチルフェニルスルホン等のドリハロメチルスルホン類、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類、テトラシアノキノジメタン類、2, 4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリドなどを挙げることができる。

【0039】また添加できる画像保存安定剤として代表的なものを例示すると、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、などのエポキシ基含有ジフェニルスルホン類、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-( $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-アロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-tert-ブチルフェニル)フォスフェイトの金属塩、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

【0040】また、増感剤としては例えば、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(tert-ブチルフェノール)類、ジフェニルスルホンおよびその誘導体、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジメチル- $\pi$ -トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4'-ジメチルビフェニル、 $\pi$ -ターフェニル、ジ- $\beta$ -ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシ-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2, 2'-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン、炭酸ジフェニル等を挙げることができる。好ましくは、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフチルベンジルエーテルなどのエーテル類、 $\pi$ -ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、などの芳香族炭化水素類を挙げることができる。さらに好ましくは、ジフェニルスルホンおよびその誘導体、特に4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類および2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類が好ましく、

4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン等を例示することができる。

【0041】填料としては、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックビグメントなどが使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

【0042】分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

【0043】酸化防止剤としては2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4-[4-(1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]フェノール等を挙げることができる。

【0044】減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を挙げることができる。

【0045】粘着防止剤としてはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワッ

クス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することができる。

【0046】光安定剤としては、フェニルサリシレート、*p*-tert-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンズイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-アプロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-アプロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-アプロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1'-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-アプロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-アプロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-アプロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)]フェノール、ポリエチレングリコールとメチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]アロビオネートとの縮合物などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)エステル、2-(3,5-ジ-tert-ブチル)マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)エステルなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤、1,8-ジヒドロキシ-2-アセチル-3-メチル-6-メトキシナフタレンおよびその関連化合物などを挙げることができる。

【0047】蛍光染料としては、以下のものが例示できる。4,4'-ビス[2-アニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩  
4,4'-ビス[2-アニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩  
4,4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩  
4,4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

## ウム塩

4, 4'-ビス〔2-m-スルホアニリノ-4-ビス  
(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニ  
ル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸  
=二ナトリウム塩

4-〔2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシ  
エチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミ  
ノ〕-4'-〔2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒ  
ドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-  
6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四  
ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-p-スルホアニリノ-4-ビス  
(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニ  
ル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸  
=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-  
4-フェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6  
-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナ  
トリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-  
4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ) アミノ-

## 実施例1

## [A液]

プラスチック非中空粒子

40部

(三井東圧製:SPMM-HS 固形分47%)

スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(47.5%)

13部

水

47部

上記配合からなる混合物を攪拌分散して、中間層形成液  
A液を調整し、これを市販の上質紙(坪量5.2g/

m<sup>2</sup>)の表面に乾燥後重量が5g/m<sup>2</sup>となるよう塗布  
して中間層コート紙を得た。

## [B液]

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

20部

ポリビニルアルコール10%水溶液

20部

水

60部

## [C液]

一般式(II)で表される4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルス  
ルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンを含  
有した重合体

10部

(a=0:36.54%、

a=1:26.37%、

a=2:13.27%、

a=3:7.09%、

a=4:3.24%、

a=5:2.16%、

a=6:1.75%)

ポリビニルアルコール10%水溶液

25部

炭酸カルシウム

15部

水

60部

上記組成物からなる混合物を平均粒径が2μm以下とな  
るようサンドミルを用いて分散して、[B液]、[C  
液]を調整した。次に[B液]、[C液]を重量比で

1:6になる様に混合攪拌して、中間層コート紙に乾燥  
付着量が4~5g/m<sup>2</sup>になる様に塗布乾燥した後、キ  
ャレンダー掛けして本発明の感熱記録紙を得た。

## 【0050】

## 実施例2

## 〔D液〕

プラスチック中空粒子	50部
(中空率30% 平均粒径1.0 $\mu$ m 固形分37.5%)	
スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(47.5%)	13部
水	37部

上記配合からなる混合物を撹拌分散して、中間層形成液D液を調整した。実施例1の〔A液〕の代わりに〔D液〕を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

【0051】

## 実施例3

## 〔E液〕

プラスチック中空粒子	68部
(中空率50% 平均粒径4 $\mu$ m 固形分27.5%)	
スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(47.5%)	13部
水	19部

上記配合からなる混合物を撹拌分散して、中間層形成液E液を調整した。実施例1の〔A液〕の代わりに〔E液〕を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

【0052】

## 実施例4

## 〔F液〕

プラスチック中空粒子	40部
(中空率90% 平均粒径4 $\mu$ m 固形分23%)	
スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(47.5%)	10部
水	50部

上記配合からなる混合物を撹拌分散して、中間層形成液F液を調整した。実施例1の〔A液〕の代わりに〔F液〕を用いて、乾燥後重量を2~3g/m<sup>2</sup>にした以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

【0053】

## 実施例5

## 〔G液〕

発泡性プラスチックフィラー	15部
(殻：塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体)	
(発泡剤：イソブタン)	
ポリビニルアルコール10%水溶液	30部
水	55部

上記配合からなる混合物を撹拌分散して、中間層形成液Gを調整した。実施例1の〔A液〕の代わりに〔G液〕を用いて、乾燥後重量が2~3g/m<sup>2</sup>になる様に塗布乾燥し、次にその表面をヒーターを有した回転体ドラムドライヤーの表面に密着させ、表面温度120~130℃の条件下で約2分間加熱発泡させた以外は、実施例1と同様にして本発明の間熱記録材料を作成した。

【0054】実施例6

実施例5の中間層の表面をキャレンダー処理し、表面平滑度を5000秒にした以外は、実施例5と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

【0055】

## 実施例7

## 〔H液〕

炭酸カルシウム	10部
スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(47.5%)	10部
水	80部

上記配合からなる混合物を撹拌分散して、中間層形成液H液を調整した。実施例1の〔A液〕の代わりに〔H液〕を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

【0056】

## 実施例8

## 〔I液〕

シリカ	10部
スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(47.5%)	10部
水	80部

上記配合からなる混合物を撈拌分散して、中間層形成液

録材料を作成した。

I液を調整した。実施例1の〔A液〕の代わりに〔I

【0057】

液〕を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の記

実施例9

## 〔J液〕

焼成カオリン	10部
スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(47.5%)	10部
水	80部

上記配合からなる混合物を撈拌分散して、中間層形成液

J液を調整した。実施例1の〔A液〕の代わりに〔J

液〕を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

【0058】比較例1

実施例1の中間層を除いた以外は、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

【0059】比較例2

実施例〔C液〕の一般式(II)で表される重合物の代わりに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1と同様に比較用の感熱記録材料を得た。

【0060】比較例3

比較例2において、中間層を除いた以外は比較例2と同様に比較用の感熱記録材料を得た。

【0061】以上の様にして得た各感熱記録材料について、動的発色感度、耐可塑性に関する試験を行った。それらの結果を第1表に示す。なお、試験は次の様に行った。

【0062】(1) 動的発色感度

松下電気部品(株)製の薄膜ヘッドを有する感熱印字実験装置にて、ヘッド電力0.45W/ドット、1ライン記録時間4msec/l、走査線密度8×7.7ドット/mm条件下でパルス幅0.2~1.2msで印字して、その印字濃度をマクベス濃度計RD-914で測定し、0.8msでの濃度を動的発色感度として代用させた。

【0063】(2) 耐可塑性

200℃の熱ブロックで圧力2kg/cm<sup>2</sup>、1秒の条件で印字し、それぞれの印字サンプルの印字部に信越ポリマー製塩ビラップ(ポリマラップ300)を3枚重ねて乗せ、荷重5kgをかけ、40℃環境下で15時間保存後の印字濃度をマクベス濃度計RD-914で測定した。

【0064】(3) 熱伝導率

京都電子工業(株)製 熱伝導率計Q7M-03を用いて測定した。

【0065】

【表1】

第 1 表

		動的発色濃度	耐可塑性		熱伝導率
			試験前	試験後	
実 施 例	1	0.90	1.20	1.20	0.60
	2	1.00	1.21	1.20	0.55
	3	1.07	1.23	1.22	0.53
	4	1.14	1.25	1.23	0.50
	5	1.20	1.26	1.24	0.49
	6	1.25	1.26	1.26	0.49
	7	0.89	1.19	1.19	0.61
	8	0.92	1.20	1.19	0.61
	9	0.91	1.20	1.20	0.61
比 較 例	1	0.57	1.20	1.19	0.83
	2	1.30	1.40	0.25	0.60
	3	0.98	1.39	0.23	0.82

【0066】

【発明の効果】発色画像の保存安定性、特に耐可塑性

に優れかつ、動的発色感度の優れた感熱記録材料を得ることができる。また、スティッキングがなく、白色度の

高い記録材料を得ることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

1 0 1 D